

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38686

(P2000-38686A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 30/00		C 2 3 C 30/00	C 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/06		B 0 1 J 23/06	M 4 K 0 4 4
23/26		23/26	M
23/42		23/42	M
23/46	3 0 1	23/46	3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-208255

(22) 出願日 平成10年7月23日(1998.7.23)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 中村 浩茂

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 米澤 信吾

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒性及び加工性に優れた金属板

(57) 【要約】

【目的】 可視光領域においても NO_x 、 SO_x 、有機系汚れ等を分解できる光触媒粒子層が形成され、加工性の良好な金属板を得る。

【構成】 金属板の表面に、酸化チタンの光触媒活性を促進する金属又は合金からなり長径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の不連続皮膜が1~20重量%の被覆量で形成されている酸化チタン粒子を金属板に140~700℃の温度で焼成することにより得られた光触媒粒子層が形成されている。光触媒性を促進する金属又は合金としては、ルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケルのうち少なくとも一種類を含む金属又は合金が使用される。酸化チタン粒子の表面に形成される光触媒粒子層は、 $500\mu\text{m}$ 以下の凹凸差をもつことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の表面に光触媒粒子層が形成されており、該光触媒粒子層は、酸化チタンの光触媒活性を促進する金属又は合金からなる長径0.1 μm 以下の不連続皮膜が1~20重量%の被覆量で形成されている酸化チタン粒子を金属板に140~700℃の温度で焼成することにより形成されたものである光触媒性及び加工性に優れた金属板。

【請求項2】 光触媒性を促進する金属又は合金がルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケルのうち少なくとも一種類を含む請求項1の金属板。

【請求項3】 光触媒粒子層の凹凸差が500 μm 以下である請求項1又は2記載の金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、厨房機器等に附着した油の分解、外装材の汚れ分解、脱臭、環境浄化、二酸化炭素固定等に適し、光触媒機能及び加工性に優れた金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】 厨房機器等に付着した油を分解する方法としては、酸化マンガンに触媒として用いて、油をこの触媒と同時に加熱して油の完全燃焼を促進させる熱触媒方法や、銅板、フィルター等に塗布した酸化チタンに紫外線を照射することにより油を分解する光触媒方法が採用されている。なかでも、光触媒法は、油分解だけでなく、 NO_x （窒素酸化物）、 SO_x （硫黄酸化物）の分解、有機系汚れの分解、抗菌、二酸化炭素の固定等、種々の分野に使用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 光触媒は、熱触媒と比較して高温に保持する必要がないため、急速に需要が高まっている。しかし、酸化チタンに代表される無機系触媒は、紫外線照射によって始めて触媒作用を発現させることから、紫外線ランプの付設が必要になる。紫外線照射は、人体にも悪影響を及ぼす虞れがあり、紫外線の外部への漏洩を防止する対策も必要になる。比較的可視光域に近い波長で励起する物質としては、有機高分子半導体がある。しかし、有機高分子半導体は、油や汚れを分解できるほど触媒作用が強いものではなく、実用化にあたっては多くの問題点を有している。

【0004】 酸化チタンにクロム等の遷移金属をイオン注入すると、可視光域で光触媒作用を呈することも報告されている〔市橋祐一、触媒、39（2）146（1997）〕。しかし、イオン注入による製造コストが高く、実用上広範な分野で使用するには未解決の問題が多数残されている。このような背景のもと、本発明者等は、粒径1 μm 以下の酸化チタン粒子の表面に特定被覆材料の不連続皮膜を形成した粒子が、これまでよりも長波長の光においても光触媒活性に優れることを見い出

し、特願平10-182270号として出願した。被覆材料としてはルテニウム、金、白金、クロムの金属又は合金があり、これを酸化チタン粒子の表面に粉末スパッタリング、無電解めっき等で被覆すると、長波長領域においても触媒活性が発現する。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、先に提案した被覆酸化チタン粒子の特性を更に活用すべく開発されたものであり、被覆酸化チタン粒子を金属板表面に焼き付ける際の焼成を利用して被覆層を凝集させることにより、酸化チタン粒子の露出表面積を確保すると共に、被覆物質の助触媒的な作用及び酸化チタン粒子に対する密着性を高め、加工性も改善した金属板を提供することを目的とする。本発明は、その目的を達成するため、金属板の表面に光触媒粒子層が形成されており、該光触媒粒子層は、酸化チタンの光触媒活性を促進する金属又は合金からなる長径0.1 μm 以下の不連続皮膜が1~20重量%の被覆量で形成されている酸化チタン粒子を金属板に140~700℃の温度で焼成することにより形成されたものであることを特徴とする。光触媒性を促進する金属又は合金としては、ルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケルのうち少なくとも一種類を含む金属又は合金が使用される。金属板の表面に形成される光触媒粒子層は、500 μm 以下の凹凸差をもつことが好ましい。

【0006】

【実施の形態】 本発明の金属板は、銅板、ステンレス鋼板、表面処理銅板、化成処理銅板、アルミ板等の表面に、ルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケル等の不連続皮膜を形成した酸化チタン粒子からなる光触媒粒子層を形成することにより、光触媒能を付与している。酸化チタン粒子としては、光触媒活性の点からアナターゼ型が好ましいが、粒子形状が特に制約されるものではない。ただし、光触媒反応を促進させる量子サイズ効果を得る上では、平均粒径が1 μm 以下の酸化チタン粒子が好ましい。著しく凝集している酸化チタン粒子を原料とする場合には、適宜解砕して使用する。酸化チタン粒子1の表面に、図1に示すように不連続皮膜2が形成される。不連続皮膜2は、ルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケルの少なくとも1種又は2種以上を含む金属又は合金からなる。

【0007】 不連続皮膜2で覆われた酸化チタン粒子1は、紫外領域よりも長波長側でも光触媒作用を呈するようになる。光触媒作用の発現は、次の理由によるものと推察される。ルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケル等の金属又は合金は、その表面酸化物が半導体特性を有する。たとえば、表面が酸化銀で覆われた銀では、酸化チタンのバンドギャップ3.2 eVに比較して室温でのバンドギャップが1.2 eVと非常に狭く、可視光域またはそれよりも短い波長の光の照射によ

って、容易に励起されて電子と正孔を生じる。

【0008】このとき、基材の酸化チタンが微粒子であり、半導体特性をもつ不連続皮膜が粒子表面に形成されているため、生成した電子や正孔は、量子サイズ効果によって格子との熱緩和を受けることなく反応性の高いものになる。光照射によって生成し放出された電子及び正孔の一部は、被膜を介して基材の酸化チタンに供給される。他方、酸化チタンの表面には、太陽光等の可視光に含まれている紫外線による励起で生成した電子や正孔が存在している。皮膜から供給された電子や正孔は、酸化チタン表面にある電子や正孔と共同し、酸化チタンの光触媒活性を増加させる。その結果、紫外線照射を省略又は軽減しても、油、汚れ等の有機物分解に有効な光触媒反応が進行する。

【0009】ルテニウム、金、白金、クロム、銀、銅、亜鉛、ニッケル等は、それ自体でも有機物を酸化する触媒作用があり、酸化チタンの触媒活性と相俟って SO_x 、 NO_x の分解や有機物の酸化にも働く。しかし、被覆層を酸化チタン粒子の全面に形成すると酸化チタン本来の光触媒作用が発現しない。そこで、本発明にあっては、先願と同様に付着量を1～20重量%に規制して被覆層を島状、点状、筋状等の不連続皮膜1を形成している(図1)。1重量%に満たない被覆量では、不連続皮膜を形成した効果が十分でない。他方、20重量%を超える被覆量では、被覆コストが高くなるばかりでなく、酸化チタン粒子2の全面が不連続皮膜1で覆われて酸化チタンの光触媒活性が損なわれる。

【0010】不連続皮膜2は、長径0.1 μm 以下のサイズで酸化チタン粒子1の表面に分散していることが必要である。不連続皮膜2の微細化に応じて酸化チタン粒子1及び不連続皮膜2の表面積が増加し、有機物等を酸化させる触媒活性が向上する。特に、不連続皮膜2の長径が0.1 μm 以下になると、電子や正孔の移動を促進させる量子サイズ効果が現われ、触媒活性が顕著に向上する。不連続皮膜の形成には、本出願人が特開平2-153068号公報で紹介した粉末スパッタリング法が好適である。無電解めっきでも不連続皮膜が形成されるが、無電解めっきで析出する金属層が酸化チタン粒子の全面を覆うこともあるため、めっき条件を厳格にコントロールすることが要求される。

【0011】被覆酸化チタン粒子を金属板表面に塗布して金属板表面に機能層を形成するとき、 NO_x 分解等の光触媒作用を発現させるために、酸化チタン粒子の表面が露出した機能層とすることが重要である。このような被覆方法としては、スプレー法、ディップ法、ゾルゲル法、物理蒸着法、粉体塗装法等がある。なかでも、スプレー法によると、図2に示すように、大きな凹凸をもつ光触媒粒子層3が金属板4の表面に形成される。凹凸のある光触媒粒子層3は、大きな表面積をもつため、光触媒反応を促進させる。しかし、過度に大きな凹凸差 ΔH

があると、光触媒粒子層3を設けた金属板4の加工性が悪くなり、プレス加工等の際に光触媒粒子層3に割れが発生し、光触媒粒子が金属板4から脱落しやすくなる。本発明者等の調査研究によると、凹凸差 ΔH を500 μm 以下に抑えるとき、光触媒粒子の脱落が抑制され、表面積の増加に起因して光触媒能が向上することが判った。また、スプレー塗装では、樹脂等に酸化チタン粒子を分散させることなく、揮発性の高い有機溶剤のみを用いて塗装できるため、塗装費用も軽減される。

【0012】金属板4の表面に形成された光触媒粒子層3は、塗装後に溶剤を除去するため140～700℃で10分以上の熱処理が施される。この熱処理によって、不連続皮膜2を構成する金属又は合金が一種のバインダとして働き、金属板4に対する光触媒粒子層3の密着性が向上する。また、酸化チタン粒子1の表面に形成された不連続皮膜2も適度に凝集し、酸化チタン粒子1の露出表面積を確保する。140℃未満の焼成温度や10分に達しない短時間焼成では、被覆酸化チタン粒子の間に溶剤の一部が残存し、十分な光触媒特性が発現されないこともある。溶剤の完全な除去や酸化チタン、被覆金属の結合強度は、焼成温度が高くなるほど改善される。しかし、700℃を越える焼成温度では、酸化チタン粒子の構造がアナターゼ型からルチル型に変態することから好ましくない。また、焼成温度は、酸化チタン粒子の表面に形成されている不連続皮膜を構成する金属又は合金の融点よりも低く設定される。融点を越える熱処理温度では、不連続皮膜が互いに凝集して粗大化するため、個々の酸化チタン粒子2間の間隙が皮膜の金属又は合金で充填され、或いは酸化チタン粒子の密着性が低下する虞れがある。

【0013】これに対し、融点以下の温度で焼成すると、不連続皮膜1の相互拡散が適度に抑えられ、酸化チタン粒子2の適正な露出表面積が確保されると共に、酸化チタン粒子2に対する不連続皮膜1の密着性が向上する。その結果、光触媒粒子層3が形成された金属板4の加工性も向上する。このようにして光触媒粒子層3が形成された金属板は、従来の紫外線波長域においては NO_x 、 SO_x 等を分解して環境浄化の効果を上げ、可視光域の長波長光においても NO_x や有機物系の汚れを分解できる。しかも、加工性に優れていることから、各種製品に加工でき広範な分野で使用される。

【0014】

【実施例】
【実施例1】マグネトロン型スパッタリング装置(出力10KW)を用い、光触媒活性を促進する種々の金属又は合金を被覆量10重量%で平均粒径0.5 μm の酸化チタン粉末に被覆した。被覆粉末をブチルセルソルブと2-プロパノールの混合溶媒に分散し、スプレーガンを用いて板厚0.65mmの亜鉛めっき鋼板に塗装し、200℃で20分焼き付けした。なお、亜鉛めっき鋼板としては、酸化チタン粉末の密着性を改善する

ため、予めスプレー法でシリカ皮膜を形成したものを使用した。被覆粉末の塗付量は、亜鉛めっき鋼板の表面に形成される光触媒粒子層3の平均厚みが5~105 μ mとなるように調整した。形成された光触媒粒子層3は、凹部で5 μ m、凸部で105 μ mの厚みをもち、凹凸差 ΔH が100 μ mであった。

【0015】得られた金属板について、次の方法でNO_x分解特性を調査した。光触媒粒子層が形成された金属板から100mm×100mmの試験片を切り出し、シャーレ型のガラス反応器（直径160mmで厚さ25mm）を直列接続したものに入れた。そして、1ppmのNO_xを含む精製空気を流すと共に、光化学用ブラックライト（東芝株式会社製 H100BL, 100W）を用いて波長300~400nmの近紫外線を反応器の外側から照射し、反応器出口におけるNO_x濃度を24時間測定した。測定値に基づいて、各金属板の光触媒能を判定した。なお、分解特性の評価は、同じ粒径の酸化チタン単独の粒子をスプレー塗装した金属板（比較材）について同様の方法で得られたNO_x分解特性を基準値とし、基準値の2倍を超えるものを◎、2倍以下で1.0倍を超えるものを○、1.0倍以下で0.8倍を超えるものを△、0.8倍以下を×とした。

【0016】表1及び表2の調査結果にみられるように、本発明に従って光触媒粒子層を設けた金属板は、酸化チタン単独の塗膜を形成した金属板に比較して紫外線照射下におけるNO_x分解特性に優れていることが判る。また、赤外線~可視光域の波長をもつ光を出射する陽光ランプ（東芝株式会社製 D125, 125W）に光源を代えて、同様にNO_x分解特性を評価した。その結果を表1及び表2に併せ示す。陽光照射の場合に無被覆酸化チタンが低いNO_x分解能しか示さないのに対し、本発明に従って被覆処理した酸化チタンで高いNO_x分解能が得られていることに、ルテニウム、金、白金、クロム等の被覆の有効性が確認される。しかし、ルテニウム、金、白金、クロムを被覆した酸化チタン粒子であっても、被覆量が1重量%未満又は20重量%を超えるものでは、被覆によるNO_x分解能の改善はみられなかった。

【0017】

表1:被覆層の種類がNO_x分解能に及ぼす影響

被覆物質	被覆方法	被覆量 重量%	NO _x 分解能		区分
			紫外線照射	陽光照射	
Ag	無電解めっき	1	○	○	本発明例
		10	○	○	
		20	○	○	
	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	◎	
25	×	×	比較例		
Cu	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	◎	
		25	×	×	比較例
Zn	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	○	
		25	×	×	比較例
Ni	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	○	
		25	×	×	比較例
無被覆の酸化チタン粉末			△	×	参照例

【0018】

表2:被覆層の種類がNO_x分解能に及ぼす影響

被覆物質	被覆方法	被覆量 重量%	NO _x 分解能		区分
			紫外線照射	陽光照射	
Ru	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	◎	◎	
		25	x	x	比較例
Au	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	○	
		25	x	x	比較例
Cr	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	◎	◎	
		25	x	x	比較例
Pt	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	◎	◎	
		25	x	x	比較例

【0019】更に、Ag-30重量%Cu、Ag-30重量%Zn、Ag-30重量%Ni、Cu-30重量%Ag、Cu-30重量%Zn、Cu-30重量%Ni、Zn-30重量%Ag、Zn-30重量%Cu、Zn-30重量%Ni、Ni-30重量%Ag、Ni-30重量%Cu、Ni-30重量%Zn、Ru-30重量%Au、Ru-30重量%Pt、Ru-30重量%Cr、Au-30重量%Ru、Au-30重量%Pt、Au-30重量%Cr、Pt-30重量%Ru、Pt-30重量%Au、Pt-30重量%Cr、Cr-30重量%Ru、Cr-30重量%Au、Cr-30重量%Pt、Ag-20重量%Cu-20重量%Zn、Ag-20重量%Cu-20重量%Ni、Ag-20重量%Zn-20重量%Ni、Ru-20重量%Au-20重量%Pt、Ru-20重量%Au-20重量%Cr、Ru-20重量%Pt-20重量%Cr等の合金により、被覆量10重量%で平均粒径0.5μmの酸化チタン粒子を被覆した。これら合金皮膜が形成された酸化チタン粒子を被覆した酸化チタン粒子を用いて同様にNO_x分解能を調査したところ、紫外線照射及び陽光照射の何れの場合も優れたNO_x分解能を示した。

【0020】次いで、光触媒粒子層が形成された金属板から幅50mm、長さ120mmの試験片を切り出し、直径8mmの円柱状の軸を用いた90度曲げ試験に供した。そして、加工部の光触媒粒子層を観察し、割れの有無を調査した。その結果、酸化チタン単独で光触媒粒子層を形成したものでは割れが検出されたのに対し、本発

明に従って金属又は合金の不連続皮膜が形成された酸化チタンを用いて光触媒粒子層を設けたものでは割れが検出されなかった。この対比から明らかなように、本発明に従って光触媒粒子層を設けた金属板は、加工性にも優れていることが判る。

【0021】【実施例2】種々の平均粒径を有する酸化チタン粒子を用い、スパッタリング法によってAg-50重量%Zn及びRu-50重量%Ptをそれぞれ5重量%被覆した粉末を作製した。2種類の合金被覆酸化チタンをスプレー法で金属板表面に塗付し、酸化チタン粒子の平均粒径がNO_x分解能に及ぼす影響を実施例1と同じ方法で調査した。その結果、粒径1μm以下の合金被覆酸化チタンは、酸化チタン単独より優れたNO_x分解能を示した。特に、粒径が0.5μm以下の酸化チタン粒子を使用したものでは、NO_x分解量が2倍を超える高い値を示した。他方、粒径が1μmを超える酸化チタン粒子に合金被覆を施したものでは、酸化チタン単独のものと比較しても特性が劣っていた。

【0022】【実施例3】平均粒径0.1μmの酸化チタン粒子を用い、スパッタリング法によってAg-50重量%Cu及びRu-50重量%Auをそれぞれ10重量%被覆した粉末を作製した。2種類の合金被覆酸化チタンをスプレー法で金属板に塗付し、光触媒粒子層を形成した。得られた光触媒粒子層は、凹部で5μm、凸部で7~705μmの凹凸のある表面になっており、凹凸差ΔHは2~700μmであった。各金属板のNO_x分解能を実施例1と同様に測定し、NO_x分解能に及ぼす凹凸差ΔHの影響を調査した。また、加工部における酸化チタン皮膜の割れの有無についても調査した。

【0023】その結果、凹凸のある光触媒粒子層が形成されたものではNO_x分解能が何れも酸化チタン単独のものに比べて2倍以上であった。特に凹凸差ΔH=10~500μmの場合に5倍以上のNO_x分解能が示され、凹凸差ΔHが分解特性に寄与していることが把握された。しかしながら、凹凸差ΔHが700μmを越えると、加工部の光触媒粒子層に割れが観察された。このことから、良好なNO_x分解能を得るためには大きな凹凸差ΔHを付けた光触媒粒子層が好ましいが、加工性を確保するため10~500μmの凹凸差ΔHが好ましいといえる。凹凸差ΔHがNO_x分解能の向上に及ぼす影響は、他の金属又は合金の不連続皮膜を形成した場合でも同様であった。

【0024】【実施例4】平均粒径0.3μmの酸化チタン粒子にAg-20重量%Zn及びRu-50重量%Crの不連続皮膜をスパッタリング法で形成する際、被覆量を0.5~22重量%の範囲で変化させた。得られた合金被覆酸化チタンを金属板にスプレー法塗付して光触媒粒子層を形成し、NO_x分解能を実施例1と同じ方法で測定し、NO_x分解能に及ぼす被覆量の影響を調査した。その結果、被覆量1~20重量%の範囲で不連続

皮膜を形成した酸化チタン粒子は、酸化チタン単独のものに比べて優れた NO_x 分解能を示し、特に被覆量3～10重量%で2倍以上の NO_x 分解能が得られた。他方、被覆量0.5重量%及び2.2重量%で不連続皮膜を形成したものは、酸化チタン単独の粒子に比べ0.8～1.0倍の NO_x 分解能を示すに止まっていた。

【0025】〔実施例5〕平均粒径 $1\mu\text{m}$ の酸化チタン粒子を用い、スパッタリング法でAg-25重量%Cu-25重量%Zn及びRu-25重量%Au-25重量%Ptを20重量%被覆した。スパッタリング時に電圧、電流、パルス回転速度、撹拌速度等を変化させ、酸化チタン粒子表面に形成される不連続皮膜の大きさを変化させた。得られた各合金被覆酸化チタン粒子をスプレー法で金属板に塗付し、光触媒粒子層を形成した。光触媒粒子層が形成された金属板について実施例1と同様に NO_x 分解能を測定し、不連続皮膜の大きさが NO_x 分解能に及ぼす影響を調査した。その結果、長径で $0.1\mu\text{m}$ 以下の大きさをもつ不連続皮膜が酸化チタン粒子の表面に形成されたものから作られた光触媒粒子層では、酸化チタン単独に対して2倍以上の NO_x 分解能を示した。

【0026】〔実施例6〕平均粒径 $1\mu\text{m}$ の酸化チタン

粒子にスパッタリング法でAg-30重量%Cu（融点 780°C ）及びRu-30重量%Au（融点 2012°C ）をそれぞれ5重量%被覆した。各合金被覆酸化チタン粒子をスプレー法で金属板に塗付し、種々の焼成温度で10分焼き付けた。合金被覆酸化チタン粒子が焼成された各金属板からそれぞれ10個の試験片を切り出し、実施例1と同様な90度曲げ試験により加工性を調査した。併せて、 NO_x 分解能も調査した。本実施例では、全試験片のうち、割れが発生した試験片の個数により加工性を評価した。表3の調査結果にみられるように、 $140\sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成したものは、割れ発生個数が極めて小さく、光触媒粒子層が良好な密着性で金属板に付着しており、良好な加工性を示していた。これに対し、焼成温度が 140°C を下回ると、大半の試験片に割れが観察された。また、 700°C を超える温度で焼成したものは、 NO_x 分解能の低下がみられた。 NO_x 分解能の低下は、高い焼成温度によって酸化チタンの一部がルチル型構造に変化したこと、及び酸化チタン粒子の表面にある不連続皮膜が過度に凝集したことに原因があるものと推察される。

【0027】

表3：加工性及び NO_x 分解能に及ぼす焼成温度の影響

焼成温度 $^\circ\text{C}$	Ag-30重量%Cu被覆		Ru-30重量%Au被覆		区分
	割れ個数	NO_x 分解能	割れ個数	NO_x 分解能	
130	8	○	7	○	比較例
140	1	○	1	○	本発明例
150	1	○	1	○	〃
300	0	○	0	○	〃
500	0	○	0	○	〃
650	1	○	0	○	〃
700	1	○	1	○	〃
750	1	△	1	△	比較例

【0028】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明は、表面酸化物が半導体特性を示す金属又は合金の不連続皮膜を形成した酸化チタン粒子を特定温度条件下で焼成して光触媒粒子層を金属板表面に形成している。この光触媒粒子層は、紫外線照射下は勿論、紫外線を含む陽光を照射した場合にあっても NO_x 、 SO_x 、有機物系汚れを分解する光触媒作用を呈する。しかも、加工性も良好である。そのため、調理器具、厨房器具、外装材、内装材等の各種形状に加工でき、セルフクリーニング作用が付与

された製品として使用される。

【図面の簡単な説明】

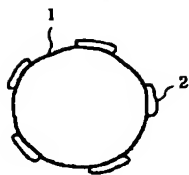
【図1】 不連続皮膜が形成された酸化チタン粒子の模式図

【図2】 凹凸のある光触媒粒子層が形成された金属板の断面図

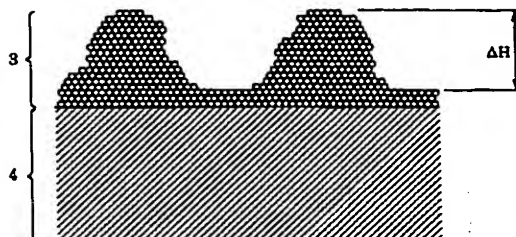
【符号の説明】

1：酸化チタン粒子 2：金属又は合金の不連続皮膜
3：光触媒粒子層 4：金属板
 ΔH ：凹凸差

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 J 23/50

B 0 1 J 23/50

M

23/52

23/52

M

23/652

23/66

M

23/66

23/68

M

23/68

23/72

M

23/72

23/80

M

23/755

23/89

M

23/80

35/02

J

23/89

C 2 3 C 24/08

C

35/02

B 0 1 J 23/64

1 0 3 M

C 2 3 C 24/08

23/74

3 2 1 M

(72) 発明者 小浦 節子

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼

株式会社技術研究所内

F ターム (参考) 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B

BA18 BA48A BC31A BC31B

BC32A BC32B BC33A BC33B

BC35A BC35B BC58A BC58B

BC68A BC68B BC70A BC70B

BC75A BC75B CA13 CA17

CD02 DA06 EB16X EB16Y

EE01 EE03 FA06 FB30 FB73

FC07

4K044 AA02 AB10 BA02 BA06 BA08

BA10 BA12 BB11 BB14 BC00

BC02 CA13 CA15 CA53 CA62

CLAIMS

[Claim 1] It is the metal plate which the photocatalyst particle layer is formed on the surface of the metal plate, and was excellent in light catalytic and workability which are formed when this photocatalyst particle layer calcinates the titanium oxide particle in which the discontinuity coat with a major axis of 0.1 micrometers or less which consists of the metal or alloy which promotes the photocatalyst activity of titanium oxide is formed in 1 - 20% of the weight of the amount of covering at the temperature of 140-700 degrees C to a metal plate.

[Claim 2] The metal plate of claim 1 with which the metal or alloy which promotes light catalytic includes at least one kind in a ruthenium, gold, platinum, chromium, silver, copper, zinc, and nickel.

[Claim 3] The metal plate according to claim 1 or 2 whose concavo-convex difference of a photocatalyst particle layer is 500 micrometers or less.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention is suitable for disassembly of the oil adhering to a cooking appliance etc., dirt decomposition of a sheathing material, deodorization, environmental purification, carbon-dioxide immobilization, etc., and relates to the metal plate excellent in a photocatalyst function and workability.

[0002]

[Description of the Prior Art] The photocatalyst approach which disassembles an oil into the titanium oxide applied to the heat catalyst approach of heating an oil to this catalyst and coincidence as an approach of disassembling the oil adhering to a cooking appliance etc., using manganese oxide as a catalyst, and promoting the perfect combustion of an oil, a steel plate, a filter, etc. by irradiating ultraviolet rays is adopted. Especially, the photocatalyst method has been used for various fields, such as immobilization of decomposition of not only an oil solution but NOX (nitrogen oxides) and SOX (sulfur oxide), disassembly of organic system dirt, antibacterial, and a carbon dioxide.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since it is not necessary to hold a photocatalyst to an elevated temperature as compared with a heat catalyst, need is increasing quickly. However, since the inorganic system catalyst represented by titanium oxide is begun by UV irradiation and a catalysis is made to discover, the attachment of an ultraviolet ray lamp is needed. UV irradiation has a possibility of having a bad influence also on the body, and the cure which prevents the

leakage to the exterior of ultraviolet rays is also needed. There is an organic semiconductive polymer as matter excited on the wavelength comparatively near a light region. However, an organic semiconductive polymer does not have a catalysis as strong as it can disassemble an oil and dirt, and has many troubles in utilization.

[0004] If the ion implantation of the transition metals, such as chromium, is carried out to titanium oxide, presenting a photocatalyst operation in a light region is also reported [Yuichi Ichihashi, a catalyst, and 39(2) 146 (1997)]. However, many problems that a manufacturing cost is high when based on an ion implantation, and it is unsolved for using it in a practically extensive field are left behind. The particle in which the discontinuity coat of specific covering material was formed on the front face of a titanium oxide particle with a particle size of 1 micrometer or less found out excelling before in photocatalyst activity also in the light of long wavelength, and the basis of such a background, this invention person, etc. applied as Japanese Patent Application No. No. 182270 [ten to]. If there is the metal or alloy of a ruthenium, gold, platinum, and chromium as covering material and this is covered with powder sputtering, nonelectrolytic plating, etc. on the front face of a titanium oxide particle, also in a long wavelength field, catalytic activity will be discovered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention raises the adhesion over a co-catalyst-operation and titanium oxide particle of the quality of a coating, and aims at offering the metal plate which has also improved workability while it secures the exposure surface area of a titanium oxide particle by being developed that the property of the covering titanium oxide particle proposed previously should be utilized further, and making an enveloping layer condense using baking at the time of the ability of a covering titanium oxide particle to be burned on a metal plate front face. In order that this invention may attain the purpose, the photocatalyst particle layer is formed on the surface of the metal plate, and this photocatalyst particle layer is characterized by being formed by calcinating the titanium oxide particle in which it becomes from the metal or alloy which promotes the photocatalyst activity of titanium oxide, and the discontinuity coat with a major axis of 0.1 micrometers or less is formed in 1 - 20% of the weight of the amount of covering at the temperature of 140-700 degrees C to a metal plate. As the metal which promotes light catalytic, or an alloy, a metal or alloy including at least one kind in a ruthenium, gold, platinum, chromium, silver, copper, zinc, and nickel is used. As for the photocatalyst particle layer formed on the surface of a metal plate, it is desirable to have a concavo-convex difference 500 micrometers or less.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The metal plate of this invention has given photocatalyst ability by forming the photocatalyst particle layer which consists of a titanium oxide particle in which discontinuity coats, such as a ruthenium, gold, platinum, chromium, silver, copper, zinc, and nickel, were formed on front faces, such as a steel plate, a stainless steel plate, a surface treated steel sheet, a chemical conversion steel plate, and an aluminum plate. As a titanium oxide particle, although the point of photocatalyst activity to an anatase mold is desirable, especially particle shape is not restrained. However, when acquiring the quantum size effect which promotes a photocatalysis, a titanium oxide particle 1 micrometer or less has a desirable mean diameter. In using as a raw material the titanium oxide particle condensed remarkably, it uses it, cracking suitably. As shown in drawing 1, the discontinuity coat 2 is formed in the front face of the titanium oxide particle 1. The discontinuity coat 2 consists of the metal or alloy containing at least one sort of a ruthenium, gold, platinum, chromium, silver, copper, zinc, and nickel, or two sorts or more.

[0007] As for the titanium oxide particle 1 covered by the discontinuity coat 2, a long wavelength side also comes to present a photocatalyst operation rather than an ultraviolet region. The manifestation of a photocatalyst operation is imagined to be what is depended on the following

reason. As for a metal or alloys, such as a ruthenium, gold, platinum, chromium, silver, copper, zinc, and nickel, the scaling object has a semi-conductor property. For example, with the silver with which the front face was covered by the silver oxide, as compared with band gap 3.2eV of titanium oxide, it is very as narrow as 1.2eV, and the band gap in a room temperature is easily excited by the exposure of a light of wavelength shorter than a light region or it, and produces an electron and an electron hole by it.

[0008] Since the discontinuity coat in which the titanium oxide of a base material is a particle and has a semi-conductor property at this time is formed in the particle front face, the electron and electron hole which were generated become a reactant high thing, without receiving thermal relaxation with a grid according to a quantum size effect. A part of electron generated and emitted by the optical exposure and electron hole are supplied to the titanium oxide of a base material through a coat. On the other hand, the electron and electron hole which were generated on the surface of titanium oxide by excitation by the ultraviolet rays included in the lights, such as sunlight, exist. The electron supplied from the coat and an electron hole make the photocatalyst activity of titanium oxide increase in collaboration with the electron and electron hole in a titanium oxide front face. Consequently, even if it omits or mitigates UV irradiation, a photocatalysis effective in organic substance disassembly of an oil, dirt, etc. advances.

[0009] The catalysis which oxidizes the organic substance also in itself occurs, and a ruthenium, gold, platinum, chromium, silver, copper, zinc, nickel, etc. are [the catalytic activity of titanium oxide, and] SOX and NOX conjointly. It works also to decomposition or oxidization of the organic substance. However, if an enveloping layer is formed all over a titanium oxide particle, a photocatalyst operation of titanium oxide original will not be discovered. Then, if it is in this invention, coating weight is regulated to 1 - 20% of the weight like point **, and the discontinuity coats 1, such as the shape of the shape of an island, punctiform, and a muscle, are formed for the enveloping layer (drawing 1). The amount of covering which is not filled to 1% of the weight is not enough as the effectiveness in which the discontinuity coat was formed. On the other hand, covering cost not only becomes high, but in the amount of covering exceeding 20 % of the weight, the whole surface of the titanium oxide particle 2 is covered by the discontinuity coat 1, and the photocatalyst activity of titanium oxide is spoiled.

[0010] The discontinuity coat 2 needs to distribute on the front face of the titanium oxide particle 1 in size with a major axis of 0.1 micrometers or less. According to detailed-izing of the discontinuity coat 2, the surface area of the titanium oxide particle 1 and the discontinuity coat 2 increases, and the catalytic activity which oxidizes the organic substance etc. improves. If the major axis of the discontinuity coat 2 is especially set to 0.1 micrometers or less, the quantum size effect which promotes migration of an electron and an electron hole will show up, and catalytic activity will improve notably. The powder sputtering method which these people introduced by JP,2-153068,A is suitable for formation of a discontinuity coat. Although a discontinuity coat is formed also with nonelectrolytic plating, it is also required that it should control plating conditions strictly that the metal layer which deposits with nonelectrolytic plating covers the whole surface of a titanium oxide particle for a certain reason.

[0011] It is NOX, when applying a covering titanium oxide particle to a metal plate front face and forming the stratum functionale in a metal plate front face. In order to make a photocatalyst operation of decomposition etc. discover, it is important to consider as the stratum functionale which the front face of a titanium oxide particle exposed. As such a covering approach, there are a spray method, a dip method, a sol gel process, physical vapor deposition, a powder coating method, etc. Especially, according to the spray method, as shown in drawing 2 , the photocatalyst particle layer 3 with big irregularity is formed in the front face of a metal plate 4. Since the irregular

photocatalyst particle layer 3 has big surface area, a photocatalysis is promoted. However, if there is too big concavo-convex difference ΔH , the workability of the metal plate 4 which formed the photocatalyst particle layer 3 will worsen, a crack will occur in the photocatalyst particle layer 3 in the cases, such as press working of sheet metal, and a photocatalyst particle will drop come to be easy from a metal plate 4. According to the research studies, such as this invention person, when holding down concavo-convex difference ΔH to 500 micrometers or less, it turned out that omission of a photocatalyst particle are controlled, it originates in the increment in surface area, and photocatalyst ability improves. Moreover, in spray painting, since it can paint only using an volatile high organic solvent, without making resin etc. distribute a titanium oxide particle, paint costs are also mitigated.

[0012] In order that the photocatalyst particle layer 3 formed in the front face of a metal plate 4 may remove a solvent after paint, heat treatment for 10 minutes or more is performed at 140-700 degrees C. By this heat treatment, the metal or alloy which constitutes the discontinuity coat 2 works as a kind of binder, and the adhesion of the photocatalyst particle layer 3 to a metal plate 4 improves. Moreover, the discontinuity coat 2 formed in the front face of the titanium oxide particle 1 is also condensed moderately, and the exposure surface area of the titanium oxide particle 1 is secured. In short-time baking which does not reach in the burning temperature of less than 140 degrees C, or 10 minutes, some solvents remain between covering titanium oxide particles, and sufficient photocatalyst property may not be discovered. The bond strength of perfect removal and the titanium oxide of a solvent, and a covering metal improves, so that burning temperature becomes high. However, it is not desirable from the structure of a titanium oxide particle metamorphosing into a rutile mold from an anatase mold in the burning temperature exceeding 700 degrees C. Moreover, burning temperature is set up lower than the melting point of the metal which constitutes the discontinuity coat currently formed in the front face of a titanium oxide particle, or an alloy. In the heat treatment temperature exceeding the melting point, a discontinuity coat condenses mutually, and in order to make it big and rough, there is a possibility that the gap between each titanium oxide particles 2 may be filled up with the metal or alloy of a coat, or the adhesion of a titanium oxide particle may fall.

[0013] On the other hand, if it calcinates at the temperature below the melting point, while the counter diffusion of the discontinuity coat 1 will be suppressed moderately and the proper exposure surface area of the titanium oxide particle 2 will be secured, the adhesion of the discontinuity coat 1 to the titanium oxide particle 2 improves. Consequently, the workability of the metal plate 4 with which the photocatalyst particle layer 3 was formed also improves. thus, the metal plate with which the photocatalyst particle layer 3 was formed – the conventional ultraviolet-rays wavelength region – setting – NOX and SOX etc. – decomposing – the effectiveness of environmental purification – raising – the long wave of a light region – Nagamitsu – also setting – NOX The dirt of an organic substance system can be disassembled. And since it excels in workability, it can be processed into various products and used in an extensive field.

[0014]

[Example] Various metals or alloys which promote photocatalyst activity were covered with the 10 % of the weight of the amounts of covering to the titanium oxide powder of 0.5 micrometers of mean diameters using the [example 1] magnetron mold sputtering system (output of 10kW). Covering powder was distributed to the mixed solvent of butyl Cellosolve and a 2-propanol, and it painted to the galvanized steel sheet of 0.65mm of board thickness using the spray gun, and at 200 degrees C, it could be burned for 20 minutes and carried out. In addition, as a galvanized steel sheet, in order to improve the adhesion of titanium oxide powder, what formed the silica coat with the spray method beforehand was used. The quantity for application of covering powder was

adjusted so that the average thickness of the photocatalyst particle layer 3 formed on the surface of a galvanized steel sheet might be set to 5-105 micrometers. The formed photocatalyst particle layer 3 had 5 micrometers in the crevice, and had the thickness of 105 micrometers by heights, and concavo-convex difference ΔH was 100 micrometers.

[0015] About the obtained metal plate, it is NOX with the following approach. The decomposition property was investigated. The 100mmx100mm test piece was cut down from the metal plate with which the photocatalyst particle layer was formed, and it put into what carried out series connection of the glass reactor (it is 25mm in thickness at the diameter of 160mm) of a petri dish mold. And 1 ppm NOX [in / while passing the purification air to include, a near ultraviolet ray with a wavelength of 300-400nm is irradiated from the outside of a reactor using the black light for photochemistries (Toshiba Corp. make H100BL, 100W), and / a reactor outlet] 24 timing measurement of the concentration was carried out. The photocatalyst ability of each metal plate was judged based on measured value. In addition, evaluation of a decomposition property is NOX obtained by the approach same about the metal plate (comparison material) which carried out spray painting of the titanium oxide independent particle of the same particle size. Made the decomposition property into the reference value, what exceeds 0.8 times for what exceeds 1.0 times for the thing exceeding the twice of a reference value by O and 2 double less or equal by O and 1.0 or less times was made into **, and 0.8 or less times was made into x.

[0016] The metal plate which prepared the photocatalyst particle layer according to this invention so that the results of an investigation of Table 1 and 2 might see is NOX [compare with the metal plate in which the titanium oxide independent paint film was formed, and] under UV irradiation. It turns out that it excels in the decomposition property. Moreover, the light source is replaced with the positive glow lamp (Toshiba Corp. make D125,125W) which carries out outgoing radiation of the light with the wavelength of an infrared-radiation - light region, and it is NOX similarly. The decomposition property was evaluated. The result is combined and shown in Table 1 and 2. In a positive glow exposure, it is NOX with low non-covered titanium oxide. NOX high at the titanium oxide which carried out covering processing to only resolving power being shown according to this invention. The effectiveness of covering, such as a ruthenium, gold, platinum, and chromium, is checked by that resolving power is obtained. However, NOX according to covering at that by which the amount of covering exceeds less than 1 % of the weight or 20 % of the weight even if it is the titanium oxide particle which covered a ruthenium, gold, platinum, and chromium. The improvement of resolution was not found.

[0017]

表1:被覆層の種類がNO_x分解能に及ぼす影響

被覆物質	被覆方法	被覆量 重量%	NO _x 分解能		区分
			紫外線照射	陽光照射	
Ag	無電解めっき	1	○	○	本発明例
		10	○	○	
		20	○	○	
	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	◎	
25	×	×	比較例		
Cu	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	◎	
		25	×	×	比較例
Zn	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	○	
		25	×	×	比較例
Ni	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	○	
		25	×	×	比較例
無被覆の酸化チタン粉末			△	×	参照例

[0018]

表2：被覆層の種類がNO_x分解能に及ぼす影響

被覆物質	被覆方法	被覆量 重量%	NO _x 分解能		区分
			紫外線照射	陽光照射	
Ru	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	◎	◎	
		25	×	×	比較例
Au	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	○	○	
		25	×	×	比較例
Cr	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	◎	◎	
		25	×	×	比較例
Pt	物理蒸着	0.5	△	△	比較例
		1	○	○	本発明例
		10	◎	◎	
		20	◎	◎	
		25	×	×	比較例

[0019] Furthermore Ag-30-% of the weight Cu, Ag-30-% of the weight Zn, Ag-30-% of the weight nickel, Cu-30-% of the weight Ag, Cu-30-% of the weight Zn, Cu-30-% of the weight nickel, Zn-30-% of the weight Ag, Zn-30-% of the weight Cu, Zn-30-% of the weight nickel, and nickel-30-% of the weight Ag, nickel-30 % of the weight Cu, nickel-30-% of the weight Zn, Ru-30-% of the weight Au, Ru-30-% of the weight Pt, Ru-30 % of the weight Cr, Au-30-% of the weight Ru, Au-30 % of the weight Pt, Au-30 % of the weight Cr, Pt-30-% of the weight Ru, Pt-30 % of the weight Au, Pt-30 % of the weight Cr, and Cr-30-% of the weight Ru, Cr-30 % of the weight Au, Cr-30-% of the weight Pt, Ag-20-% of the weight Cu-20-% of the weight Zn, Ag-20-% of the weight Cu-20-% of the weight nickel, Ag-20-% of the weight Zn-20-% of the weight nickel, Ru-20-% of the weight Au-20-% of the weight Pt, Ru-20 % of the weight Au-20 % of the weight Cr, Alloys, such as Ru-20 % of the weight Pt-20 % of the weight Cr, covered the titanium oxide particle of 0.5 micrometers of mean diameters at the 10 % of the weight of the amounts of covering. The titanium oxide particle which covered the titanium oxide particle in which these alloy coat was formed is used, and it is NOX similarly. NOX which excelled in any [of UV irradiation and a positive glow exposure] case when resolution was investigated Resolution was shown.

[0020] Subsequently, from the metal plate with which the photocatalyst particle layer was formed, the test piece with a width of face [of 50mm] and a die length of 120mm was cut down, and the bending test was presented 90 degrees using the shaft of the shape of a cylinder with a diameter of 8mm. And the photocatalyst particle layer of the processing section was observed and the existence of a crack was investigated. Consequently, a crack was not detected in what prepared the photocatalyst particle layer using the titanium oxide with which the discontinuity coat of a metal or an alloy was formed to the crack having been detected in the thing in which the photocatalyst

particle layer was formed according to this invention by the titanium oxide independent. It turns out that the metal plate which prepared the photocatalyst particle layer according to this invention is excellent also in workability so that clearly from this contrast.

[0021] [Example 2] The powder which covered Zn and Ru-50 % of the weight Pt with the sputtering method 5% of the weight Ag-50% of the weight, respectively was produced using the titanium oxide particle which has various mean diameters. Two kinds of alloy plate titanium oxide is used as a metal plate front face with ** with a spray method, and the mean particle diameter of a titanium oxide particle is NOX. The effect affect resolution was investigated by the same approach as an example 1. Consequently, alloy plate titanium oxide with a particle size of 1 micrometer or less is NOX superior to a titanium oxide independent. Resolution was shown. Especially at the thing for which particle size used the titanium oxide particle 0.5 micrometers or less, it is NOX. The high value to which the amount of decomposition exceeds twice was shown. On the other hand, in what gave the alloy plate to the titanium oxide particle to which particle size exceeds 1 micrometer, even if compared with the titanium oxide independent thing, the property was inferior.

[0022] The powder which therefore covered Ag-50 % of the weight Cu and Ru-50 % of the weight Au 10% of the weight by the sputtering method, respectively was produced using the titanium oxide particle of 0.1 micrometers of [example 3] mean diameters. Two kinds of alloy plate titanium oxide was used as the metal plate with ** with the spray method, and the photocatalyst particle layer was formed. It had become the front face on which the obtained photocatalyst particle layer has 5 micrometers in a crevice, and has the irregularity of 7-705 micrometers by heights, and concavo-convex difference ΔH was 2-700 micrometers. NOX of each metal plate Resolving power is measured like an example 1 and it is NOX. The effect of the concavo-convex difference ΔH exerted on resolving power was investigated. Moreover, it investigated also about the existence of the crack of the titanium oxide coat in the processing section.

[0023] Consequently, at that in which the irregular photocatalyst particle layer was formed, it is NOX. Compared with the titanium oxide independent thing, it was all twice [more than] the resolving power of this. In the case of concavo-convex difference $\Delta H=10-500$ micrometer, it is NOX of 5 times or more especially. Resolution was shown and it has been grasped that concavo-convex difference ΔH has contributed to the decomposition property. However, the crack was observed by the photocatalyst particle layer of the processing section when concavo-convex difference ΔH exceeded 700 micrometers. NOX good from this In order to obtain resolution, the photocatalyst particle layer which attached big concavo-convex difference ΔH is desirable, but since workability is secured, irregularity difference [of 10-500 micrometers] ΔH can say that it is desirable. Concavo-convex difference ΔH is NOX. The effect affect improvement in resolution was the same even when other metals or the discontinuity coat of an alloy was formed.

[0024] In case the discontinuity coat of Zn and Ru-50 % of the weight Cr was formed in the titanium oxide particle of 0.3 micrometers of [example 4] mean diameters by the sputtering method Ag-20% of the weight, the amount of covering was changed in 0.5 - 22% of the weight of the range. The obtained alloy plate titanium oxide is used as a metal plate with spray method **, a photocatalyst particle layer is formed, and it is NOX. Resolution is measured by the same approach as an example 1, and it is NOX. The effect of the amount of covering exerted on resolution was investigated. Consequently, the titanium oxide particle which formed the discontinuity coat in the range of the 1 - 20 % of the weight of the amounts of covering is NOX which was excellent compared with the titanium oxide independent thing. Resolution is shown and it is twice [more than] as many NOX as this in the 3 - 10 % of the weight of especially the amounts of covering. Resolution was obtained. On the other hand, it compares with a titanium oxide independent particle in what formed the discontinuity coat at the 0.5 % of the weight of the amounts of covering, and 22

% of the weight, and is 0.8 to 1.0 times as many NOX as this. It had stopped at resolution being shown.

[0025] Zn and Ru-25 % of the weight Au-25 % of the weight Pt were covered with the sputtering method 20% of the weight using the titanium oxide particle of 1 micrometer of [example 5] mean diameters Ag-25-% of the weight Cu-25% of the weight. An electrical potential difference, a current, barrel rotational speed, agitating speed, etc. were changed at the time of sputtering, and the magnitude of the discontinuity coat formed in a titanium oxide particle front face was changed. Each obtained alloy plate titanium oxide particle was used as the metal plate with ** with the spray method, and the photocatalyst particle layer was formed. It is NOX like [metal plate / with which the photocatalyst particle layer was formed] an example 1. Resolution is measured and the magnitude of a discontinuity coat is NOX. The effect affect resolution was investigated. Consequently, in the photocatalyst particle layer in which the discontinuity coat with the magnitude of 0.1 micrometers or less was made from the major axis from what was formed in the front face of a titanium oxide particle, it is twice [more than] as many NOX as this to a titanium oxide independent. Resolution was shown.

[0026] Ag-30 % of the weight Cu (melting point of 780 degrees C) and Ru-30 % of the weight Au (melting point of 2012 degrees C) were covered with the sputtering method 5% of the weight, respectively to the titanium oxide particle of 1 micrometer of [example 6] mean diameters. Each alloy plate titanium oxide particle was used as the metal plate with ** with the spray method, and it was able to be burned with various burning temperature for 10 minutes. Ten test pieces were cut down, respectively from each metal plate with which the alloy plate titanium oxide particle was calcinated, and workability was investigated by the bending test the 90 same degrees as an example 1. Collectively, it is NOX. Resolution was also investigated. This example estimated workability by the number of the test piece which the crack generated among all test pieces. By what was calcinated in the 140-700-degree C temperature requirement, the crack generating number was very small, and the photocatalyst particle layer had adhered to the metal plate in good adhesion, and showed good workability so that the results of an investigation of Table 3 might see. On the other hand, the crack was observed by most test pieces when burning temperature was less than 140 degrees C. Moreover, at what was calcinated at the temperature exceeding 700 degrees C, it is NOX. The fall of resolution was seen. NOX The fall of resolving power is imagined to be what has a cause in that some titanium oxide changed with high burning temperature to rutile type structure, and the discontinuity coat in the front face of a titanium oxide particle having condensed too much.

[0027]

表3：加工性及びNO_x分解能に及ぼす焼成温度の影響

焼成温度 ℃	Ag-30重量%Cu被覆		Ru-30重量%Au被覆		区分
	割れ個数	NO _x 分解能	割れ個数	NO _x 分解能	
130	8	◎	7	◎	比較例
140	1	◎	1	◎	本発明例
150	1	◎	1	◎	〃
300	0	◎	0	◎	〃
500	0	◎	0	◎	〃
650	1	◎	0	◎	〃
700	1	◎	1	◎	〃
750	1	△	1	△	比較例

[0028]

[Effect of the Invention] As explained above, this invention calcinates the titanium oxide particle in which the scaling object formed the discontinuity coat of the metal in which a semi-conductor property is shown, or an alloy under specific temperature conditions, and forms the photocatalyst particle layer in a metal plate front face. When positive glow including ultraviolet rays is irradiated as well as the bottom of UV irradiation, even if there is this photocatalyst particle layer, it presents the photocatalyst operation which disassembles NO_x, SO_x, and organic substance system dirt. And workability is also good. Therefore, various configurations, such as cookware, a kitchen instrument, a sheathing material, and interior material, can be processed, and it is used as a product with which the self-cleaning operation was given.